

树枝状碳芯结构 LiFePO_4/C 复合材料的 制备及电化学性能

陈 晗, 龚文强, 刘友良, 刘建华

(湖南工业大学 冶金工程学院, 株洲 412000)

摘 要: 采用环氧树脂为碳源制备树枝状碳芯结构 LiFePO_4/C 复合材料。利用 X 射线衍射、透射电镜和 X 射线光电子能谱对复合材料进行分析, 采用恒电流充放电和电化学阻抗方法研究试样的倍率性能、循环性能和电化学阻抗。结果表明: 树枝状 LiFePO_4/C 复合材料的树干是碳芯结构, 由无定形碳芯和包覆在碳芯上的纳米 LiFePO_4 颗粒组成; 树枝状碳芯结构 LiFePO_4/C 复合材料在 15 mA/g 的电流密度下, 首次放电容量达到 167.4 mA·h/g; 当电流密度增大到 900 mA/g 时, 放电容量高达 120.8 mA·h/g, 经过 50 次循环后, 容量保持率高达 99.5%。

关键词: LiFePO_4 ; 复合材料; 碳芯结构; 电化学性能

中图分类号: TM912

文献标志码: A

Preparation and electrochemical properties of branched LiFePO_4/C composite with carbon core structure

CHEN Han, GONG Wen-qiang, LIU You-liang, LIU Jian-hua

(College of Metallurgy Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412000, China)

Abstract: Branched LiFePO_4/C composites with carbon core structure were synthesized with epoxy resin as carbon source. LiFePO_4/C composites were characterized by X-ray diffractometry (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and their electrochemical properties were investigated in terms of galvanostatic charge and discharge experiments and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests. The results show that the branched LiFePO_4/C composites possess carbon core structure which is composed of amorphous carbon core and nano- LiFePO_4 grains. The initial discharge capacity of branched LiFePO_4/C composite reaches 167.4 mA·h/g when current density of 15 mA/g is applied; when current density of 900 mA/g is applied, its discharge capacity is 120.8 mA·h/g and its capacity retention is 99.5% after 50 cycles.

Key words: LiFePO_4 ; composite; carbon core structure; electrochemical property

LiFePO_4 作为锂离子电池正极活性材料具有资源丰富、价格低廉, 而且铁系化合物无毒、与环境相容性好的优点, 同时, 具有优良的安全性能、循环性能和热稳定性, 高温时电化学性能更佳。但是, 由于其结构的限制, 电子导电率和离子扩散速率较低, 阻碍了其工业化应用, 因此如何改善电子导电性能成为当今研究的热点^[1]。目前, 国内外对 LiFePO_4 的改性主

要通过添加导电剂包覆颗粒的表面, 提高材料的电子电导率^[2-3]; 利用金属离子对 LiFePO_4 进行晶格掺杂, 提高材料本身的电导率^[4-5]; 改进合成工艺对 LiFePO_4 颗粒的形貌进行优化, 提高其电化学性能和振实密度^[6-7]; 另外, 同时综合以上 2 种或 3 种方法对 LiFePO_4 进行改性是当前研究较多的有效途径^[8-9]。宋士涛等^[10]采用掺杂和包覆共同改性制备了

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50672024); 湖南省自然科学基金资助项目(09JJ5010); 湖南省教育厅青年基金资助项目(09B024)

收稿日期: 2009-08-25; 修订日期: 2010-10-04

通信作者: 陈 晗, 副教授, 博士; E-mail: lzdxcn@yahoo.com.cn

$\text{Li}_{1-x}\text{V}_x\text{Cr}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$ 复合材料。研究表明: 较大颗粒间的碳颗粒有效地控制颗粒的增大, $x=0.01$ 、 $y=0.02$ 的复合材料颗粒最均匀, 粒径为 $2\sim 4\ \mu\text{m}$, 分散性好, 具有最佳的电化学性能, 在 0.1C 倍率下, 第 30 次循环时的放电容量和容量保持率分别达 $161.9\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 99.8% 。MACCARIO 等^[11]通过机械化学活化法以纤维素为碳源, 采用快、慢 2 种不同升温速率分别在 $575\ ^\circ\text{C}$ 和 $800\ ^\circ\text{C}$ 制备出 LiFePO_4/C 复合材料。研究表明 Li/Fe 和 P/Fe 的原子比均大于 1, 有 $5\%\sim 6\%$ 的 Fe^{3+} 存在, 可能是因为非晶态或纳米晶的富 Fe^{3+} 相及表面缺陷出现的原因。

碳包覆能有效地改善 LiFePO_4 颗粒间的电子导电, 同时可减小粒径^[12]。但包覆的质量随合成条件的改变而改变, 碳并不完全包覆于颗粒的表面或者分布于颗粒之间, 碳包覆层的厚度也是影响材料电化学性能和振实密度的重要因素^[13]。另外, 复合材料在大电流充放电时, LiFePO_4 与包覆层剥离, 使导电网络中断。

为此, 本文作者采用环氧树脂为碳源, 通过液相混合、高温固相合成法制备树枝状的 LiFePO_4/C 复合材料; LiFePO_4 和 C 的结合形式是以无定形碳为线芯, 纳米 LiFePO_4 颗粒紧紧包覆在线芯上, 这种结构完全不同于碳包覆结构的 LiFePO_4/C 复合材料。

1 实验

1.1 材料制备

按化学计量比称取一定量的 CH_3COOLi (分析纯, 上海中锂实业有限公司)、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (分析纯, 北京中西远大科技有限公司) 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (分析纯, 广东台山化工厂), 碳按合成后的 LiFePO_4/C 复合材料的质量的 5% 加入环氧树脂, 另加入固化剂顺丁烯二酸酐, 树脂和固化剂的质量比为 $3:2$, 溶于去离子水中, 混合均匀后, 在 $80\ ^\circ\text{C}$ 下干燥得到前驱体。在 Ar 保护下, 在 $150\ ^\circ\text{C}$ 下恒温 $6\ \text{h}$ 进行固化, 在 $350\ ^\circ\text{C}$ 下恒温 $5\ \text{h}$ 进行预分解, 然后在 $650\ ^\circ\text{C}$ 下恒温 $20\ \text{h}$, 得到 LiFePO_4/C 复合材料 (B), 未加入环氧树脂的 LiFePO_4 (A)。

1.2 材料的表征

采用西门子公司生产的 D5000X 衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha_1$, $35\ \text{kV}$, $30\ \text{mA}$) 对试样进行物相及结构分析, 扫描范围为 $15^\circ\sim 45^\circ$, 步长为 0.02° , 步进时间为 $0.2\ \text{s}$; 采用 JEM-3010 透射电镜对试样进行形貌观察; 采用

ESCALABMK II 型 X 射线光电子能谱分析试样不同深度的元素; 采用 Ar^+ 刻蚀技术获得复合材料不同深度的表面, 刻蚀速率为 $3\sim 4\ \text{nm/min}$; 采用 CS-800 型碳/硫分析仪对复合材料的碳含量进行测试。

1.3 电化学性能测试

将电极活性物质、乙炔黑和 PTFE 按质量比 $75:20:5$ 混合均匀, 滚压成厚度为 $0.1\ \text{mm}$ 的薄片, 取 $\phi 12\ \text{mm}$ 圆片为电极膜, 金属锂片为对电极和参比电极, Celgard2400 为隔膜, $1\ \text{mol/L LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ 为电解液, 在充 Ar 的手套箱内组装成三电极模拟电池。采用 Arbin BT-2000 电化学测试仪进行恒电流充、放电测试。充、放电电压范围为 $2.5\sim 4.1\ \text{V}$, 电流密度为 15 、 150 、 300 、 600 和 $900\ \text{mA/g}$ 。电化学阻抗测试采用上海辰华仪器公司生产的 CHI660A 型电化学工作站, 交流电压振幅为 $5\ \text{mV}$, 频率范围为 $10^5\sim 10^{-1}\ \text{Hz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 碳前驱体的热分析

图 1 所示为环氧树脂的 TG-DSC 曲线。环氧树脂发生固化反应需要的固化剂, 采用固化速率较快、较易形成交链的固化剂顺丁烯二酸酐。从 DSC 曲线可知, 随着温度的升高, 分别在 $150.96\ ^\circ\text{C}$ 和 $424.46\ ^\circ\text{C}$ 附近出现放热和吸热峰, 分别对应于环氧树脂的固化和炭化反应。从 TG 曲线可知: 在升温初始阶段, 基本上没有质量损失; 在 $250\sim 450\ ^\circ\text{C}$ 之间, 环氧树脂发生剧烈的炭化反应, 质量迅速减轻; 之后, 炭化反应基本上结束, 没有质量损失现象出现; 最终碳残余量为 38.84% , 原料混合时环氧树脂的质量按此值计算。根据 TG-DSC 实验结果, 并与 LiFePO_4 的合成比较, LiFePO_4/C 复合材料制备需要增加固化过程。

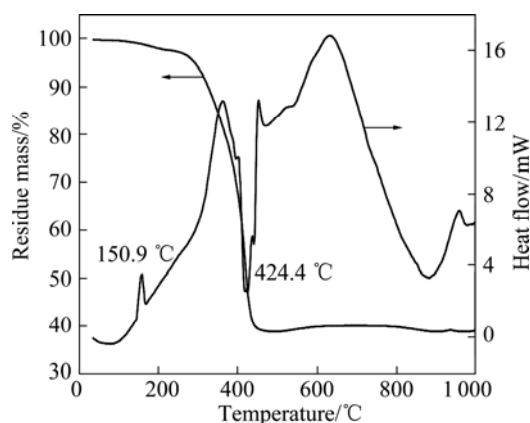


图 1 环氧树脂的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curves of epoxy resin

2.2 结构分析

图 2 所示为试样的 XRD 谱。从图 2 可知,试样 A、B 的衍射峰均为 LiFePO_4 的特征衍射峰,与标准卡片基本一致,没有出现杂相峰,峰形尖锐、对称,强度高,说明试样的晶体结构完整、结晶度高,为单一有序的橄榄石晶体结构,原位产生的无定形碳对 LiFePO_4 的晶体结构没有影响。但试样 A、B 的 XRD 谱出现差异,加入环氧树脂后,试样 B 的衍射峰半高宽略宽。根据 Scherrer 方程可知:衍射峰的半高宽越宽,说明晶粒越小;晶粒越小, Li^+ 的扩散距离越短,扩散的阻力越小,活性物质的利用率越高。

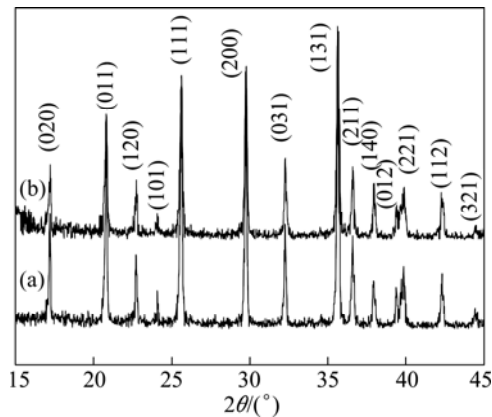


图 2 试样 A、B 的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of samples A(a) and B(b)

2.3 LiFePO_4/C 复合材料的形貌及元素分析

图 3 所示为试样 B 的 TEM 像。 LiFePO_4/C 复合材料呈树枝状,主干的直径为 100~200 nm,中心部分和外层形貌明显不同,中心部分的物质分布较均匀,而外层则为紧密接触的大小较均匀的纳米颗粒,颗粒大小为 20~40 nm;从外层向内层,纳米颗粒的排列逐渐变稀疏。为了进一步研究树枝状 LiFePO_4/C 复合材料的结构形式,采用 XPS 对试样不同刻蚀深度处的元素进行分析,图 4(a)、(b)、(c)所示分别为刻蚀 0、15、30 min 时的 XPS 谱。从图 4 可知,随着刻蚀时间(即刻蚀深度)的延长, C 1s 峰的相对强度逐渐增大,而 Li 1s、O 1s 峰的相对强度逐渐减弱。将 Li 1s、C 1s 峰去除背底,求积分面积,根据灵敏度因子法计算 Li、C 的原子比,从而计算得出不同刻蚀深度处的 LiFePO_4 和 C 的质量比,列于表 1。采用 C/S 分析仪对试样进行碳含量分析,试样的实际碳的质量分数为 4.63%,略低于理论碳含量,可能是由于原料混合时吸附的氧气或保护气体中微量的氧与碳发生了反应。根据 C/S 分析结果,试样 B 的 LiFePO_4 和 C 的质量比为 20.6:1。从表 1 可知,随着蚀深度的增加, LiFePO_4 和 C 的质

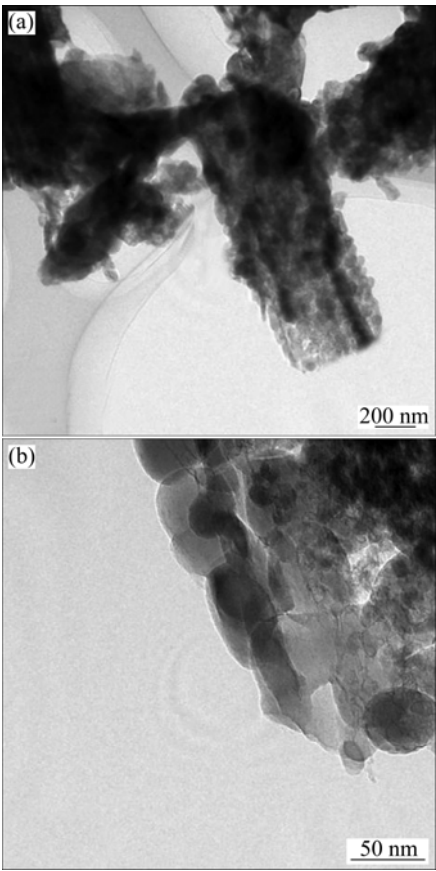


图 3 试样 B 的 TEM 像

Fig.3 TEM images of sample B: (a) Low magnification; (b) High magnification

表 1 试样 B 刻蚀不同时间后的 LiFePO_4 和 C 的质量比
Table 1 Mass ratio of LiFePO_4 to C in sample B after being etched for various times

Etching time/min	$m(\text{LiFePO}_4):m(\text{C})$
0	183.7:1
15	105.2:1
30	2.9:1

量比逐渐减小,说明 LiFePO_4 的含量逐渐减小, C 的含量逐渐增大。在 LiFePO_4/C 复合材料的表面, LiFePO_4 和 C 的质量比是 LiFePO_4/C 复合材料中的 8 倍,中心位置的是 LiFePO_4/C 复合材料的 1/7,因此,复合材料表面以 LiFePO_4 颗粒为主,中心以无定形碳为主。

综上所述,树枝状 LiFePO_4/C 复合材料的主干为以无定形碳为线芯、外层为 LiFePO_4 纳米颗粒的结构, LiFePO_4 纳米颗粒紧紧包覆在无定形碳芯上。这种结构与碳包覆结构完全不同。碳芯既承载纳米 LiFePO_4 颗粒,使 LiFePO_4 颗粒均匀、有序而紧密地排列;

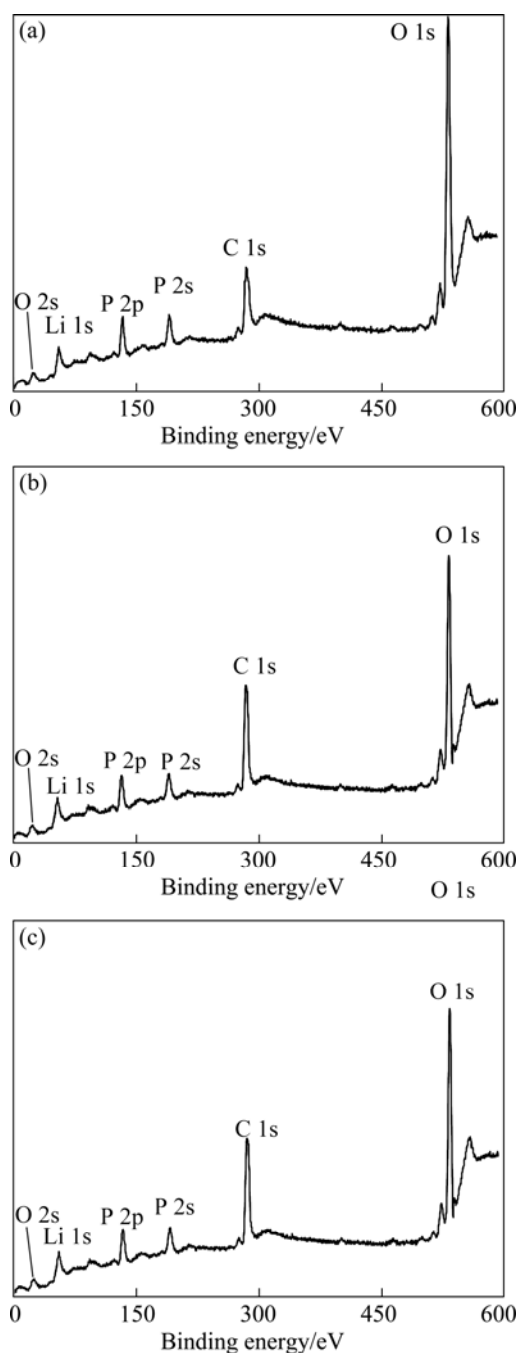


图 4 试样 B 的 XPS 谱

Fig.4 XPS spectra of sample B after being etched for different times: (a) $t=0$; (b) $t=15$ min; (c) $t=30$ min

同时, 又提高了复合材料的导电率, 在充、放电过程中为电子的迅速传输提供多向通道。

2.4 LiFePO_4/C 复合材料的电化学性能

图 5 和图 6 所示为试样 A、B 在不同倍率下的放电曲线和循环性能曲线。从放电曲线可以看出, 在小电流密度下, 试样 A、B 均具有平坦的放电平台; 随

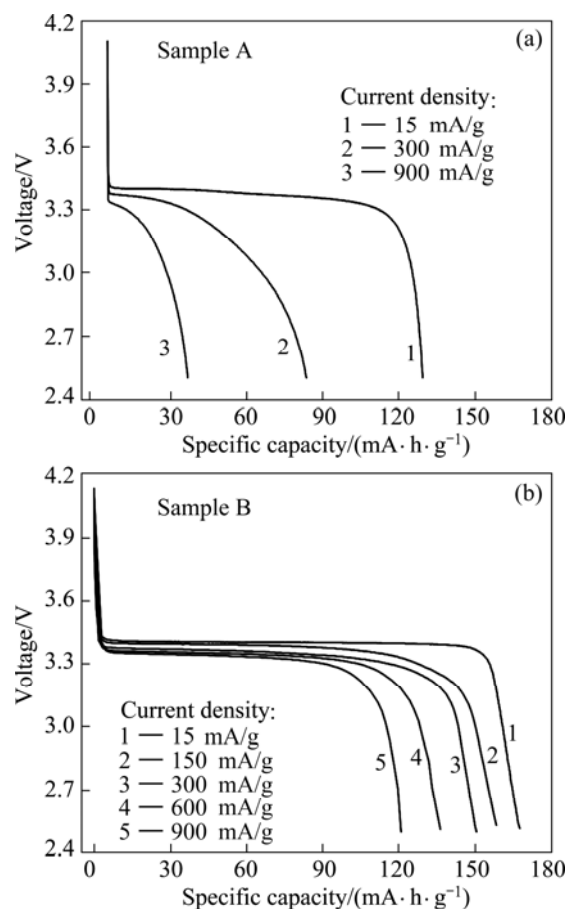


图 5 试样 A、B 在不同电流密度下的放电曲线

Fig.5 Discharge curves of samples A and B at various current densities

着电流密度的增大, 由于试样 A 的导电性差, 电化学极化严重, 放电平台迅速消失; 但试样 B 形成了树枝状碳芯结构后, 电导率提高, 仍然保持良好的平台, 但曲线上的平台逐渐变短, 放电平台的电位逐渐变低, 电化学极化增大。在电流密度为 15 mA/g 时, 试样 A、B 的放电容量分别为 126.9 、 $167.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$; 当电流密度增大到 900 mA/g 时, 试样 A 的放电平台消失, 试样 B 仍然保持长而平坦的放电平台, 试样 A、B 的放电容量分别为 30.0 和 $120.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。从图 6 可知, 在小电流密度下, 随着循环次数的增多, 试样 A、B 的放电容量几乎没有衰减; 当电流密度增大到 900 mA/g 时, 试样 A 的放电容量衰减迅速, 经过几次循环后, 不能进行充放电实验, 而试样 B 经过 50 次循环后容量保持率达到 99.5%。形成碳芯结构的 LiFePO_4/C 复合材料后, 由于复合材料的碳芯提高了其电导率, 在充、放电过程中, 电子能迅速地多向传输, 电化学极化大大减小; 外层的 LiFePO_4 颗粒均为纳米级, 排列均匀、有序, 能与电解液充分接触, 大大缩短了锂离子

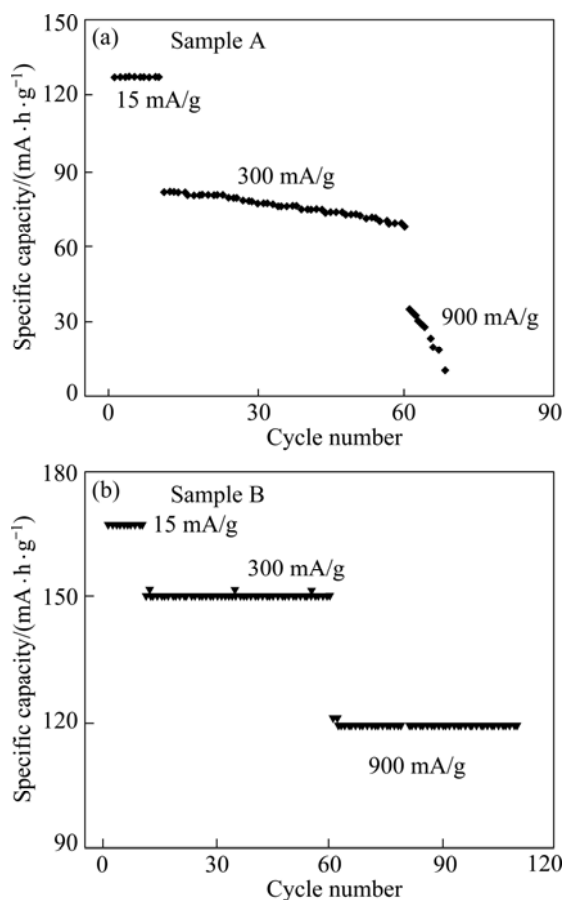


图 6 试样 A、B 在不同电流密度下的循环性能

Fig.6 Cycle capabilities of samples A and B when applied various current densities

子的扩散距离,提高了锂离子的扩散速率,在大电流密度充、放电时 LiFePO_4 颗粒的利用率大大提高,因此,树枝状碳芯结构的 LiFePO_4/C 复合材料具有优良的倍率性能和循环性能。

为了进一步考察复合材料在充、放电过程中电荷转移的阻抗,试样 A、B 的电化学阻抗谱及其对应的等效电路如图 7 所示。电极过程主要包括液相传质步骤、电化学反应步骤和新相生成步骤。在等效电路图中, R_s 为电极及电解液的电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, C_{PE} 为恒相位角元件, Z_W 为 Warburg 阻抗。从图 7 可知,各试样的电化学阻抗谱均由高频区的半圆和低频区的斜线组成。高频区的半圆表示电极表面和电解液界面的双电层电容和电荷转移电阻,低频区的斜线是 Li^+ 在活性物质固体颗粒内的扩散引起的 Warburg 阻抗。与试样 A 相比,试样 B 的半圆的半径明显变小,说明电荷转移电阻变小。对图谱进行拟合,计算出 R_s 、 R_{ct} 、交换电流 $I_0(I_0 = RT/(nFR_{ct}))$ 等电极动力学参数列于表 1 中。与试样 A 相比, R_s 基本上没有变化,试样 B

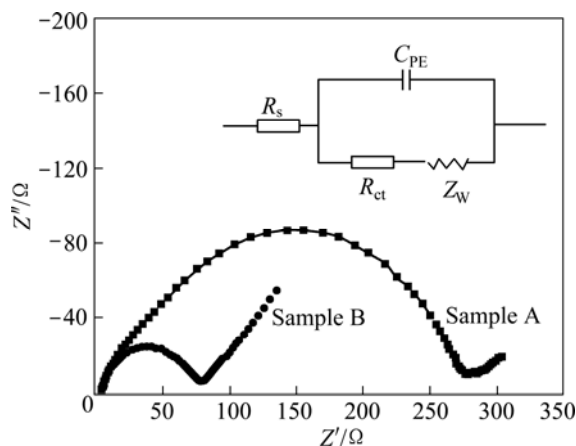


图 7 试样 A、B 的电化学阻抗谱

Fig.7 Electrochemical impedance spectra of samples A and B

表 2 试样 A、B 的等效电路参数

Table 2 Equivalent circuit parameters of samples A and B

Sample No.	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	I_0/mA
A	3.29	280.20	0.0902
B	3.35	68.61	0.368

的 R_{ct} 明显变小,即电荷转移电阻小,电荷转移更加容易;同时, I_0 较大,电极反应的阻力更小,反应更容易进行。形成碳芯结构的 LiFePO_4/C 复合材料后,材料的导电性增强,电子传输和离子扩散得到改善,降低了充、放电过程中的动力学限制,加速了 Li^+ 的脱嵌,电极反应速率增快,有利于电化学反应的进行,材料的充、放电容量和大电流充、放电性能明显得到改善。

2.5 LiFePO_4/C 复合材料的导电机理

与碳包覆复合材料的导电机理相比较,探讨树枝状碳芯结构的 LiFePO_4/C 复合材料的导电机理。图 8 所示为碳包覆、碳芯结构复合材料充电过程的导电机理。在锂离子的脱嵌过程中,电子和锂离子的传输发生在活性材料的同一位置^[14]。碳包覆的复合材料的导电机理为^[15]:碳包覆在活性材料的表面,改善活性材料颗粒表面及颗粒间的电子导电性。但锂离子在脱嵌过程中必定增大锂离子的扩散阻力,而且随着包覆层的增厚而增大。当包覆不完全时,在未包覆的活性材料表面仍然产生极大的电化学极化,从而影响材料的电化学性能。

碳芯结构复合材料的导电机理:中心以碳为线芯,外层附着活性物质组成碳芯结构,形成树枝状;而且碳含量从中心向外层逐渐减小,到达表层碳的含量已很低;活性物质含量从表层至中心逐渐减少,达到中

心活性物质含量很低, 并且活性物质的颗粒大小从表层向中心逐渐减小。这种结构更有利于锂离子和电子的快速传输。在充电过程中, 当电子和锂离子扩散到活性材料表面时, 电子迅速地通过中心的碳骨架传输, 而锂离子则迅速地扩散到电解液中。从外层向中心, 活性物质本身电子的传输和锂离子的扩散相对较难, 碳含量的增高使内层活性物质的电子的传输得到极大地改善, 同时颗粒变细缩短了锂离子在活性材料中的扩散距离。因此, 这种结构更有利于锂离子和电子的快速传输。树枝状碳芯结构的复合材料的电子导电与锂离子传输机制明显不同于碳包覆复合材料的电子导电与锂离子传输机理。图 8 所示只体现了充电过程中电子的传输和锂离子扩散, 放电过程正好相反。应当是电子的传输和锂离子的扩散才使活性材料颗粒表面才发生相向运动。

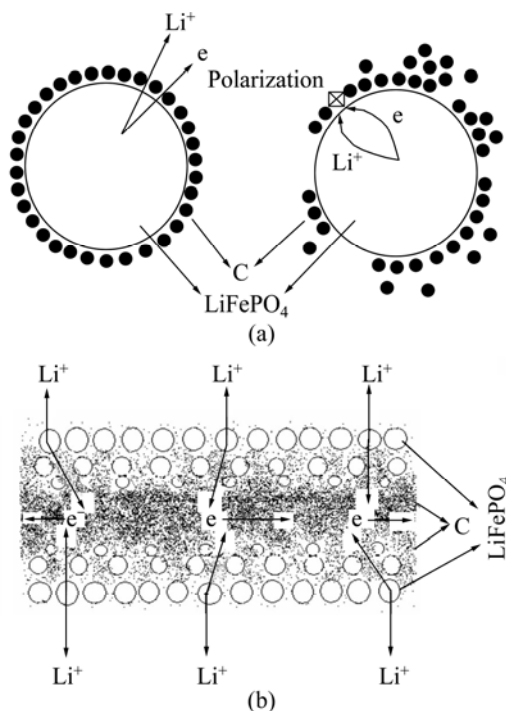


图 8 碳包覆和碳芯结构复合材料充电过程的导电机制

Fig.8 Conductive mechanisms of composites with carbon coating (a) and carbon core structures (b) in charge process

3 结论

1) 采用环氧树脂为碳源, 通过固化、预分解及高温固相合成制备出树枝状碳芯结构的 LiFePO_4/C 复合材料, 其结构以无定形碳为线芯, 纳米 LiFePO_4 颗粒紧紧包覆在碳芯上。

2) 树枝状碳芯结构的 LiFePO_4/C 复合材料具有优良的倍率性能和大电流循环性能。在 900 mA/g 时, 放

电容量达到 $120.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 经过 50 次循环后容量保持率高达 99.5%。

3) 在树枝状碳芯结构的 LiFePO_4/C 复合材料的制备过程中, 固化过程是制备完整树枝状碳芯结构的复合材料的重要步骤。

REFERENCES

- [1] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [2] 甘 晖, 连锦明, 童庆松. OP 制备的 LiFePO_4/C 的性能及碳的作用[J]. 电池, 2008, 38(6): 339-342.
GAN Hui, LIAN Jing-ming, TONG Qing-song. The performance of LiFePO_4/C synthesized from OP and the effect of carbon[J]. Battery Bimonthly, 2008, 38(6): 339-342.
- [3] DRAGANA J, MIODRAG M, NIKOLA C, BOŠTJAN J, SLAVKO M, DRAGAN U. Synthesis and characterization of LiFePO_4/C composite obtained by sonochemical method[J]. Solid State Ionics, 2008, 179: 415-419.
- [4] 陈 宇, 王忠丽, 于春洋, 夏定国, 吴自玉. 掺杂 Mo 的 LiFePO_4 正极材料的电化学性能[J]. 物理化学学报, 2008, 24(8): 1498-1502.
CHEN Yu, WANG Zhong-li, YU Chun-yang, XIA Ding-guo, WU Zi-yu. Electrochemical properties of Mo-doped LiFePO_4 cathode material[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(8): 1498-1502.
- [5] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nature Materials, 2002, 1(2): 123-128.
- [6] 肖政伟, 胡国荣, 杜 柯, 彭忠东, 邓新荣. 高密度锂离子电池正极复合材料 LiFePO_4/C [J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(12): 2040-2045.
XIAO Zheng-wei, HU Guo-rong, DU Ke, PENG Zhong-dong, DENG Xin-rong. High density LiFePO_4/C composite cathode material for lithium ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(12): 2040-2045.
- [7] 雷 敏, 应皆荣, 姜长印, 万春荣. 高密度球形 LiFePO_4 的合成及性能[J]. 电源技术, 2006, 130(1): 11-13.
LEI Min, YING Jie-rong, JIANG Chang-yin, WAN Chun-rong. Preparation and characteristic of high-density spherical LiFePO_4 [J]. Chinese Journal of Power Source, 2006, 130(1): 11-13.
- [8] SHIN H C, SUNG B P, HO J, KYUNG Y C, WON I C, CHANG S K, BYUNG W C. Rate performance and structural change of Cr-doped LiFePO_4/C during cycling[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 7946-7951.
- [9] 陈学军, 赵新兵, 曹高劭, 马胜林, 谢 健, 朱铁军. 一步固相

- 合成 Nb 掺杂 LiFePO_4/C 及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(10): 1665–1671.
- CHEN Xue-jun, ZHAO Xin-bing, CAO Gao-shao, MA Sheng-lin, XIE Jian, ZHU Tie-jun. Electrochemical properties of Nb doped LiFePO_4/C prepared by one-step solid-state synthesis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(10): 1665–1671.
- [10] 宋士涛, 马培华, 李发强, 张 昆, 王连亮. 锂离子电池正极材料 $\text{Li}_{1-x}\text{V}_x\text{Cr}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$ 的制备及电化学性能的研究[J]. 功能材料, 2008, 39(10): 1694–1699.
- SONG Shi-tao, MA Pei-hua, LI Fa-qiang, ZHANG Kun, WANG Lian-liang. Preparation of $\text{Li}_{1-x}\text{V}_x\text{Cr}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$ and study on its electrochemical performances[J]. Journal of Function Materials, 2008, 39(10): 1694–1699.
- [11] MACCARIO M, CROGUENNEC L, WATTIAUX A, SUARD E, CRAS F L, DELMAS C. C-containing LiFePO_4 materials—I: Mechano-chemical synthesis and structural characterization[J]. Solid State Ionics, 2008, 179: 2020–2026.
- [12] 张 宝, 李新海, 朱炳权, 王志兴, 郭华军. 沉淀-碳热还原联合法制备橄榄石磷酸铁锂[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(8): 1445–1449.
- ZHANG Bao, LI Xin-hai, ZHU Bing-quan, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun. Synthesis of lithium iron phospho-olivines by aqueous precipitation and carbothermal reduction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(8): 1445–1449.
- [13] MYUNG S T, S KOMABA, N H, YASHIRO H, KUMAGAI N. Emulsion drying synthesis of olivine LiFePO_4/C composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 4213–4222.
- [14] ROBERT D, MIRAN G, JERNEJ D. Influence of carbon black distribution on performance of oxide cathodes for Li ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48: 3709–3716.
- [15] 谢 辉, 周震涛. 碳掺杂方式对磷酸铁锂电化学性能的影响[J]. 电源技术, 2006, 30(11): 908–910.
- XIE Hui, ZHOU Zhen-tao. Influence of carbon doping method on the electrochemical performances of lithium iron phosphate[J]. Chinese Journal of Power Source, 2006, 30(11): 908–910.

(编辑 杨 华)